地络节身一等 电电流流

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(27)

. (;

(ii)特許出願公開番号 特開平4-308791

(43)公開日 平成4年(1992)10月30日

(51) Int.Cl,*		識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所
B41M 5	5/26			•		
G11B	7/24		7215 – 5 D 8305 – 2 H	B 4 1 M	5/ 26~	Y

審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)

(21)出願番号	特願平3-73321	(71)出願人 000005968 三臺化成株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)4月5日	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(72)発明者 前田 修一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 3 菱化成株式会社総合研究所内
		(72)発明者 三ツ橋 和夫 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72)発明者 村山 徹郎 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
	·	菱化成株式会社総合研究所内 (74)代理人 弁理士 長谷川 (外1名) 晶終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学記録媒体

(57)【要約】

【構成】 レーザー吸収色素を有機溶剤に溶解させた溶液を透明基板上に塗布した後、乾燥して得られる光学記録媒体において、レーザー吸収色素として同一色原体の置換誘導体を少なくとも3種類以上用いることを特徴とする光学記録媒体。

【効果】 射出成型プラスチック透明基板を侵すことなく均一に塗布可能であり、得られた塗布膜(記録層)の保存安定性もすぐれ、反射率が高く、高感度な光学記録 媒体を得ることができる。

【許請求の範囲】

レーザー吸収色素を有機溶剤に溶解させ た溶液を透明基板上に塗布した後、乾燥して得られる光 学記録媒体において、レーザー吸収色素として同一色原 体の置換誘導体を少なくとも3種類以上用いることを特 徴とする光学記録媒体。

【請求項2】 レーザー吸収色素の相互の最大吸収波長 の差が50mm以内である請求項1記載の光学記録媒 体.

レーザー吸収色素は、それぞれ同一色素 10 【請求項3】 骨格であって、かつ有している置換基の種類、置換基の 位置または置換基の数が相互に異なっていることを特徴 とする請求項2記載の光学記録媒体。

レーザー吸収色素が下記一般式〔1〕で* 【請求項4】

(式中、境A² 及びB² は、それぞれ独立して、置換基 を有していてもよいペン ゼン環又はナフタレン環を示 し、RI及びRIは、それぞれ独立して、置換基を有し ていてもよい炭素数1~8のアルキル基を示し、X⁻ は 陸イオンを示し、mは2又は3であり、nは0~4の整 数である。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、レーザー吸収色素を用 いた有機色素系光学記録媒体に関し、詳細にはレーザー 吸収色素の溶解性および篦布膜の保存安定性の優れた有 機色素系光学記録媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】光学記録媒体の一例としては、光ディス クを挙げることができる。特に、小型で信頼性が高く、 安価な半導体レーザーの出現に伴ない、コンパクトディ スク (CD) 等の再生専用型光ディスク、次いでTe系 無機材料を記録媒体とする追加型光ディスクが実用化さ れてきた。

【0003】これに対して、新しい追記型媒体としてレ ーザー吸収色素を用いた有機色素系光ディスクについて も検討が行なわれている。この有機色素系光ディスクの 最大の特徴は、スピンコート法等の塗布法により成膜で きることであり、常圧での高生産性により将来のコスト ダウンの可能性が期待されている。一般に、光ディスク は、円形の基体に設けられた薄い記録層に、 1μ m程度 50

★示されるアゾ系化合物と金属とのキレート化合物または 一般式 [1]) で表わされるシアニン化合物から選ばれた ものである請求項3記載の光学記録媒体。

(化1)

$$\begin{pmatrix} A^{1} & & \\ & N & \end{pmatrix} C - N = N$$

(式中、A! はそれが結合している炭素原子と窒素原子 と一緒になって複素環を形成する残基を表わし、B1は それが結合している二つの炭素原子と一緒になって芳香 環又は複素環を形成する残基を表わし、Xは活性水素を 有する基を表わす。)

化21

· · · (11)

に集束したレーザー光を照射し、高密度の情報記録を行 なうものである。記録層においては、照射されたレーザ ーエネルギーの吸収によってその箇所に生じた記録層の 分解、蒸発、溶解等の熱的変形により記録が行なわれ、 記録された情報の再生は、レーザー光により、変形が起 30 きている部分と起きていない部分の反射率の差を読み取 ることにより行なわれる。

【0004】また、光ディスクの記録面には、正確な記 録・再生を行うため、案内溝があらかじめ形成されてい る。通常、この案内溝はフェトポリマー法または射出成 型法により形成されるが、前者の場合、フォトポリマー から型取りするために生産性が悪く高価であるという欠 点を有していた。後者の場合は、射出成型法によるため に生産性にすぐれ、安価なディスクを生産できるが、射 出成型法に使用できる樹脂は、加熱時の流動性が必要な 40 ため材料に制約があり、一般に耐溶剤性が悪い。

【0005】このような射出成型プラスチック透明基板 にレーザー吸収色素を溶液塗布によって薄膜形成させる 場合、基板上の案内溝が塗布溶剤に侵されないことが必 要であるが、塗布容剤として使用できる溶剤としては、 アルコール系容剤が知られている。しかし、アルコール、 系溶剤に高濃度に溶解するレーザー吸収色素はほとんど なく、射出成型プラスチック基板上に高濃度にレーザー 吸収色素を担侍し、安定な塗布膜を形成することができ なかった。

[0006]

3

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は 射出成型プラスチック透明基板を侵すことなく均一に塗 布可能であり、レーザー吸収色素を高濃度に溶解・担持 し、しかも、塗布膜の保存安定性を改善する方法につい て鋭意検討した結果、色原体が同じで、わずかに置換基 の異なるレーザー吸収色素を3種類以上混合して用いる ことで、溶解性の向上および塗布膜の結晶化防止(アモ ルファス性の向上)ができることを見い出し、本発明に 到達した。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、レーザー吸収 色素の有機溶媒溶液を透明基板上に塗布したのち乾燥し て得られる光学記録媒体において、前記レーザー吸収色 素として同一色原体の置換誘導体を少なくとも3種類以 上用いることを特徴とする光学記録媒体をその要旨とす る。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に使用する透明基板としては、ガラス、プラスチック等の基板が挙げられるが、種々の点からプラスチック基板が好適である。プラスチック基板としてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ピニル樹脂、塩化ピニル樹脂、ニトロセルロース、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリサルホン樹脂等の基板が挙げられる。

【0009】特に好ましい基板としては、量産性にすぐれ、実用的なレベルの複屈折、軟化点、耐熱性を有している射出成型ポリカーボネート樹脂基板、メタクリル樹脂基板が挙げられる。レーザー吸収色素としては、シアニン系色素、金属キレート化合物、アゾ系色素、トリアリールメタン系色素、フタロシアニン系色素、スクワリ 30 リウム系色素、アントラキノン系色素、ナフトキノン系 *

*色素等の色素原体が挙げられる。これらレーザー吸収色素は、それぞれ同一色素骨格であって、かつ有している 置換基の種類、位置あるいは数が相互に異なっているも のが好適に用いられる。特に、置換基としてはメチル 基、エチル基、プロピル基、プチル基、ヘキシル基、オ クチル基等の直鎖状ないし分岐状のアルキル基あるいは メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチ ル基、プトキシエチル基等のアルコキシアルキル基が好 適に挙げられる。

10 【0010】これらのレーザー吸収色素は、その実用性から相互の最大吸収波長の差が50nm以内であることが好ましく、更に好ましくは30nm以内であるものが挙げられる。レーザー吸収色素として特に好ましい色素としては、下記一般式(I)または一般式(II)で表わされるレーザ吸収色素が挙げられる。

[0011]

[(£3]

一般式 []]

$$\begin{pmatrix} N & C & -N=N \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

(式中、A! はそれが結合している炭素原子と窒素原子と一緒になって複素環を形成する残基を表わし、B! はそれが結合している二つの炭素原子と一緒になって芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、Xは活性水素を有する基を表わす。)で表われるアゾ系化合物と金属とのキレート化合物。

[0012] [化4]

一般式(11)

CH₃ CH₃ CH₃

$$CH_3$$
 CH₃
 CH_3 CH₃
 CH_3
 CH_3

· · · (11)

(式中、境A・及びB・は、それぞれ独立して、環換基を有していてもよいペンゼン境又はナフタレン環を示し、R・及びR・は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基を示し、X・は除イオンを示し、mは2又は3であり、nは0~4の整

【0013】上記一般式 (I) で表わされる金属キレー 50

数である。) で表わされるシアニン化合物。

ト化合物において、A! で表わされる複素環を形成する 残基としては、例えば下記一般式

[0014]

【化5】

6

(式中、R・及びR・はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基、ジシアノビニル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアルコキシアルキル基を示す。)で表わされる基が挙げられる。B・で表 10 わされる芳香環又は複素環を形成する残基としては、例えば下記一般式

[0015]

【化6】

(式中、R、は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基又はアルコキシ基を示し、R。及びRでは、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20のアルキル基を示し、これらはそれぞれが独立してアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシアルコキシーを有してもよい。)で表わされる基が挙げられる。Xで表わされる活性水素を有する基としては、水酸基、カルボン酸基等が挙げられる。アゾ系化合物と錯体化合物を形成する金属としては、VIII族、1b族、IIb族、III a族、IVa族、Va族、Via族、Viia族の金属が挙げられ、好ましくはNi、Cu、Co金属原子が挙げられる。

【0016】上記一般式(II)で表わされるシアニン色素において、環A:及びB:で示されるベンゼン環又はナフタレン環の置換基の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子:メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基:トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基:メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシアルコキシ基:エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基等が挙げられる。

【0017】R! 及びR! で示される置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキ ル基とじては、メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐状のプロビル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられ、これらはハロゲン原子、アルコキシ基等で置換されていてもよい。X: で示される陰イオンとして 50

は、 【0018】 【化7】

1- , Br . C4 - , C40. - , PF. - , BF. - , SCN -

上記一般式(I)または一般式(II)で表わされるレーザー吸収色素は、アルコール系溶剤にするものが好ましい。これらのレーザー吸収色素のうち相互の最大吸収波長の差が50nm以内の同一色原体の置換誘導体を3種類以上組合せて使用し、そのままかあるいはパインダーとともにアルコール溶剤中に溶解させたものをスピンコートすることにより光学記録媒体が製造される。

【0.019】その際に使用するバインダーとしては、アルコール系溶剤に溶解するものなら何でもよい。アルコール系溶剤に対するレーザー吸収色素の比率は、0.5~3.0重量%が特に好ましい。また、バインダーに対するレーザー色素の比率は10重量%以上が望ましい。好ましいアルコール系溶媒としては、ジアセトンアルコール、3ーヒドロキシー3ーメチルー2~ブタノン等のケトンアルコール系溶媒:メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ系溶媒:テトラフルオロブロバノール、オクタフルオロペンタノール系のバーフルオロアルキルアルコール系溶媒;乳酸メチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル系溶媒等が挙げられる。

【0020】色素を溶解させた溶液は 0.3μ m以下のフィルターで濾過することが好ましい。スピンコートの回転数は $500\sim2000$ rpmが好ましい。スピンコートの後、場合によっては加熱あるいは溶媒蒸気にあてる等の処理を行なってもよい。また、塗布膜の膜厚は、 $300\sim1500$ 人が好ましい。

【0021】更に、記録媒体の安定性や耐光性向上のために一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物(アセチルアセトナートキレート、ピスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ピスジチオーα-ジケトン等)を含有していてもよい。本発明の光学記録媒体の記録膜は基板の両面に設けてもよいし、片面だけに設けてもよい。

【0022】上記のようにして得られた記録媒体への記録は、基板の両面または、片面に設けた記録層に1μm 程度に集束したレーザー光、好ましくは、半導体レーザーの光をあてる事により行なう。レーザー光の照射された部分には、レーザーエネルギーの吸収による、分解、蒸発、溶解等の記録層の熱的変形が起こる。記録された 情報の再生は、レーザー光により、熱的変形が起きている部分と起きていない部分の反射率の差を読み取ること により行なう。

7

【0023】光源としては、各種のレーザーを用いることができるが、価格、大きさの点で、半導体レーザーが特に好ましい。半導体レーザーとしては、中心波長830nm、中心波長780nmのレーザーが望ましい。 【0024】

【実施例】以下、実施例によりこの発明を具体的に説明 するが、かかる実施例は本発明を限定するものではな 10 い。

実施例1

表 3 に示した化合物 1 を 9 0 m g、化合物 2 を 4 0 m g 及び化合物 3 を 7 0 m g、3 ーヒドロキシー 3 ーメチルー 2 ープタノン(HMB) 1 0 gに溶解させ、0、2 2 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得た。この時、フィルター上に濾過残消はなかった。

【0025】この溶解液5mlを板厚1.2mmの1.6μmビッチの溝(グループ) つき射出成型ポリカーポネート樹脂基板(直径5インチ)上に滴下し、スピナー 20法により1000rpmの回転数で塗布した後、60℃で10分間乾燥した、塗布膜の最大吸収波長は720nmであった。塗布膜の保存安定性試験 (70℃、85%:200時間)を行った結果、塗布膜の結晶化等は見られず良好であった。

【0026】この塗布膜上に金を蒸着して反射層を形成し、さらにその上を紫外線硬化樹脂でハードコート処理して試料を作製した。作製した試料に、中心波長が780nmの半導体レーザー光でEFM信号を記録し、最適記録感度と変調度(In/In。)を求めたところ、記 30録感度8.5W、変調度70%と良好な初期記録特性が得られた。

【0027】さらに、耐光性試験(キセノンフェードメーター加速テスト:60時間)及び保存安定性試験(70℃、85% RH:500時間)を行った結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

実施例2

表 4 に示した化合物 4 を 5 0 m g、化合物 5 を 7 0 m g 及び化合物 6 を 8 0 m g、HMB 1 0 g に溶解させ、0 、2 2 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得た。この時、フィルター上に濾過残液はなかった。

【0028】この溶解液5m | を板厚 1.2mmの 1.6μ mピッチのグループつき射出成型ポリカーポネート 制脂基板(直径5 インチ)上に滴下し、スピナー法により800 r p mの回転数で塗布した後、60 でで10 分間 乾燥した。塗布膜の最大吸収液 長は730 n mであり、保存安定性も良好であった。この塗布膜上に金を蒸むして反射層を形成し、さらにその上を紫外線硬化樹脂でハードコート処理して試料を作製した。

【0029】 実施例1と同様にして得られた試料の記録 特性の評価を行ったところ、記録感度8.5W、変調度 70%と良好な初期記録特性が得られた。また同様にし て、耐光性及び保存安定性試験を行なった結果、初期と 比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒 体として極めて優れたものであった。

実施例3

表5に示した化合物24を30mg、化合物25を30mg、化合物26を30mg、化合物27を20mg、化合物28を30mg、化合物29を30mg及び化合物30を30mg、HMB10gに溶解させたこと以外は実施例2と同様にして試料を作製した。塗布膜の最大吸収波長は730nmであり、保存安定性も良好であった

【0030】実施例1と同様にして得られた試料の記録特性の評価を行ったところ、記録感度8.5W、変調度70%と良好な初期記録特性が得られた。また同様にして、耐光性及び保存安定性試験を行なった結果、初期と比べて感度及び再生信号の劣化はみられず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

比較例1

化合物 1 = 200 mg、 HMB 10 g と混合した後、 $0.22 \mu \text{m}$ のフィルターで調過して溶解液を得たが、このときフィルター上に濾過残液があった。

【0031】実施例1と同様にして盤布膜を形成した。 塗布膜の最大吸収波長は721 mmであった。また実施 例1と同様にして盤布膜の保存安定性試験を行ったとこ ろ、盤布膜の一部に結晶化がみられ、保存安定性に劣っ ていた。

0 比較例2

化合物 5 を 2 0 0 m g、 HMB 1 0 g と混合した後、 0. 2 2 μ mのフィルターで濾過して溶解液を得たが、 このときフィルター上に濾過残液があった。

【0032】実施例1と同様にして盤布膜を形成した。 盤布膜の最大吸収波長は731nmであった。また実施 例1と同様にして盤布膜の保存安定性試験を行ったとこ ろ、盤布膜の一部に結晶化がみられ、保存安定性に劣っ ていた。

比較例3

) 化合物25を200mg、ジアセトンアルコール10g と混合した後、0.22μmのフィルターで濾過して溶 解液を得たが、このときフィルター上に濾過残渣があった。

【0033】実施例1と同様にして塗布膜を形成した。 塗布膜の最大吸収波長は731nmであった。また実施 例1と同様にして塗布膜の保存安定性試験を行ったとこ ろ、塗布膜の一部に結晶化がみられ、保存安定性に劣っ ていた。

比較例4

50 色原体が異なっている化合物 1 を 7 0 mg、化合物 3 を

 $70\,\mathrm{mg}$ 及び化合物 $31\,\mathrm{c}60\,\mathrm{mg}$ 、 HMB $10\,\mathrm{g}$ と混合した後、 $0.22\,\mathrm{\mu}$ mのフィルターで確過して溶解液を得たが、このときフィルター上に確過残液があった。 [0034] 実施例 1 と同様にして塗布膜を形成した。 壊布膜の最大吸収波長は $721\,\mathrm{nm}$ であった。 また実施例 1 と同様にして塗布膜の保存安定性試験を行ったとこ

ろ、塗布膜の一部に結晶化がみられ、保存安定性に劣っていた。実施例 $1 \sim 3$ 及び比較例 $1 \sim 4$ の結果をまとめて表 1 に示す。

10

[0035]

【表1】

	e *		地布修理に対	最有限の	頭の 被布護の最大	
	化合物	溶剤に対する 計合 (重量%)	する液解性	保存安定性	免权效点(na)	
	. No.					
		0.9		0	120	
美光列	2	0.4	0		,	
	3	a.7				
	4	0,5			130	
定海州2	5	0.7	0	0	130	
	6	0.8			!	
	24	a s				
	25	0.3				
	26	0.3		0	712	
支施列 3	27	0, 2	0			
	28	0.3		i		
	29	0.3				
	30	0.3			!	
比較例(ı	2	× (建 造現金有 り)	△ (88は異 (とほ)	7 2 1	
H-10912	5	2	×	Δ	731	
ECIONALI S			(建造規模有り)	(一部時間(七注)		
比较好了	25	2	が (京本的 (東京)	(一般結晶化比)	7 1 6	
	1	0.7	×	Δ		
比较例4	5	0.7	(建設技術等)	(一部結構(比比)	720	
	31	0.6	(CE 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	(Indiana	<u>!</u>	

* BOMSA : 70℃, 85% RH; 200時間

[0036] 実施例4~11

実施例1及び2に準じて、表4~6に示した化合物のうちから同一色原体の化合物三種類以上選択し、それをアルコール系溶剤に溶解させて塗布膜を形成した。各々得られた塗布膜の最大吸収波長及び保存安定性試験の結果を表2に示す。

【0037】各々、実施例1及び2と同様にアルコール 系溶剤に高濃度に溶解して濾過残液はなく、射出成型ポ リカーポネート樹脂基板を侵す(白化、溝ダレ等)こと なく、均一に塗布可能であり、得られた塗布膜は、保存 安定性もすぐれ、反射率が高く、高濃度で感度も良好で 40 あった。

[0038]

【表2】

7 2 3

12

	9	宣布膜の最大	
1	1 - 4 - 4 - 4 - 5		吸收性性
L	化合物性	割合(素素等)	(nm)
	7	0.7	
*****		Q 7	713
		3.7	
	10	0.7	
実施門 5	11	2.7	714
	13	0.7	
	1.4	0.7	
東田県	15	2.7	723
	18	0.7	
	3 7	0.7	
支援男 7	3.8	0. 7	890
	3.5	0. 7	
	17	0. 4	
	1.8	0. 4	
共作門 8	L 9	0. 4	705
	2 0	0. 4	
	2 l	0.4	
	6	0. 3	
1 (7	0. 3	
! [1.1	0. 3	
実施勇 8	1 2	0.3	710
	2 0	0. 3	
l i	2 2	G. 3	
	2 3	0.3	
1	3 2	0. 4	
1	13	0.4	
突施例10	3 4	0.4	719
	J 5	0. 1	
i	3 6	0. 4	
	40	0. 4	
	41	0. 4	
喜美例11	4.2	0.4	890
	43	0.4	
	4.4	0.4	

 ◆【0039】

 【表3】

10

20

- C 4 H + (a)

[0040] [表4]

3

	!3				14
	R° Rin	S	} K = N	so,-	R11 R12 R12 R12 R12 R12 R12 R12 R12 R12
化合物版	R'	R 1 *	R ''	R''	塗布膜の最大吸収波提(nm)
4	-OCH,	- 6	-0CH ₂	-CH.	7 3 1
5	-OCH.	- K	-OCH.	-C,E,	7 3 1
В	-OCH.	- H	-OCH ₃	-C4He(n)	7 4 7
7	-NO :	- E	-0CH4	-C.H.	7 1 3
8	-NO:	- H	-0CH ₃	-CaH,(n)	7 1 3
8	-NO :	-H	-OCH,	-C.H.(n)	716
10	-CH ₃	-NO:	-OCH:	-CH 2	7 1 2
11	-CH.	- NO t	-осн,	-C.H.	7 1 5
12	-CH,	- NO .	-OCH,	-CaHa(B)	7 1 6
13	-CH.	-NO.	-OCH,	-C4H4(B)	7 1 6
14	-OCH:	-NO t	-OCH,	-CzHs	7 2 0
15	-OCH.	-NO,	-0CH:	-Ç _a H ₂ (u)	7 2 2
16	-OCH,	- H	-0CH,	-C4H+(x)	7 2 5
17	-CH=C(CN):	- H	- H	-CH,	7 0 2
18	-CH=C(CN) 2	- H	-H	-Calls	7 0 5
19	-CH=C(CN):	- H	-Н	-CaH1(B)	705
20	-CH=C(CN);	-19	-H	-C4H,(m)	7 0 7
21	-CH=C(CN).	-H ·	- H	-CsH11(a)	707
22	-С.Н.	-NO.	-OCH.	-CH ₃	7 1 2
23	-сн.	- H	-OCH.	-C4H,(m)	697

[0041]

【表 5】

16

CH. CH. CH. CH. X							
化合物机	*						
24	-CH.	-CH.	C & O4 -	7 1 6			
25	-CaHa	-C,E,	C 2 O	7 1 6			
28	-C ₂ H ₇ (n)	-C, H, (n)	C # O4-	7 1 5			
27	-C4Hs(n)	-C.H.(n)	C # O4"	717			
28	-C ₃ H _{3 4} (n)	-Calla (a)	C # 04-	7 2 0			
29	-CaH: =(B)	-C:K::(n)	C # 04-	7 1 8			
30	-C ₀ H ₁ , (a)	-C.E., (n)	C # Q	7 1 8			
31	-C ₂ H ₄	-CN:	C # O4-	7 1 2			
32	-CaH.OCE.	-C.E.OCH.	BF.	7 1 8			
33	-C.H.OC,M.	-C.H.OC.H.	BF.	7 2 0			
34	-C1H4OC1R+(D)	-C.H.OC.H.(n)	BF	718			
35	-C.H.GC.H.OCH.	-CaHaOCaHaOCHa	BP4"	7 2 0			
36	-C ₃ H ₄ OC ₃ H ₆ OC ₆ H ₆	-C.H.OC.H.OC.H.	BP	. 721			

[0042]

【表6】 CH₃ CK, CHa CH. **愛市膜の最大吸収液長(nm)** R 10 Y R 13 n 化合物版 1-688 3 -C.H.OCH. 37 -H 1-889 H--C.H.OC.H. 38 691 3 [--C.H.OC2H.OCH3 -8 39 6 9 0 1-2 -C.H.OCH. 40 -CH, 688 1 -2 -H cB30.H:3-41 8 9 1 2 BP.--C.H.OCB. -C.H. 42 6 9 5 BF. 2 -C.H.OC.H.OCH3 43 -OCH. 889 BP. -CaHAOCaHAOCHA

[0043]

【発明の効果】本発明によれば、射出成型プラスチック 透明基板を侵す(白化、溝だれ等)ことなく、均一に塗 布可能であり、強布時に結晶化もなく、得られた強布膜

15

(記録層) の保存安定性もすぐれ、反射率が高く、高感 度な光学記録媒体を得ることができるので、工業的に種 めて有用である。

フロントページの統き

(72)発明者 塚原 貴子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内

			055	- (TD)			
		The Japanese Pat					
		Japanese Patent					
	(11)	Patent Applicati					
		Japanese Pater			308791		
5	(43)	Date of laid-ope					
	(51)	Int.CI. Ident	ification	Reference No	. FI		Technical
		N	ο.	in office			Indication
		B41M 5/26					
		G11B 7/24 .	A	7215-5D			
10			•	8305-2н	B41M	5/26	Y
			Request f	or examination	n: not ye	t file	d
			Number of	claims: 4			
			(total 10	pages)			
15							
	(21)	Application No.	: Japanese	Patent Appli	cation No	. Hei-	3-73321
		Filing Date of					
	, ,			"sk.			
	(71)	Applicant	000005968				
20			Mitsubish	i Kasei Kabus	hiki Kais	ha	
			5-2, 2-ch	ome, Marunouc	hi, Chiyo	da-ku,	Tokyo
	(72)	Inventor	Shuichi M	f aeda			
			c/o Mitsu	bishi Kasei K	abushiki	Kaisha	, 1000,
				-cho, Midori-			
25	(72)	Inventor '	Kazuo Mit				•
	, ,			bishi Kasei K	abushiki	Kaisha	, 1000,
				-cho, Midori-			
	(72)	Inventor	Tetsuro N				
	(,_,			abishi Kasei K	abushiki	Kaisha	, 1000,
30		•		a-cho, Midori-			
50	1741	Agent		asegawa, Paten			
	(,-,	3	_	ne person)		-	
			,,	-	continued	to fir	nal page)
				,			

^{35 (54) [}Title of the Invention] OPTICAL RECORDING MEDIUM

40

[Constitution] An optical recording medium obtainable by applying a solution of laser-absorbing dyes dissolved in an organic solvent onto a transparent substrate and drying, wherein at least three kinds of substitution derivatives of the same chromogen are used as the laser-absorbing dyes.

[Effect] An optical recording medium capable of being coated uniformly without damaging an injection-molded plastic transparent substrate,

^{(57) [}Abstract]

excellent in storage stability of the resulting coated film (recording layer) and exhibiting a high reflectance and a high sensitivity can be provided.

[Claims]

An optical recording medium obtainable by [Claim 1] applying a solution of laser-absorbing dyes dissolved in an organic solvent onto a transparent substrate and drying, wherein at least three kinds of substitution derivatives of the same chromogen are used as the laser-absorbing dyes. The optical recording medium according to claim 1, wherein mutual difference between maximum absorption wavelengths of the laser-absorbing dyes is 50 nm or less. The optical recording medium according to claim 10 [Claim 3] 2, wherein the laser-absorbing dyes each has the same dye skeleton, and kinds, positions, or numbers of the substituents possessed are different from each other. The optical recording medium according to claim 3, wherein the laser-absorbing dyes are selected from 15 chelate compounds of azo compounds represented by the following formula [I] with metals or cyanine compounds. represented by the formula [II].

[Ka 1]

20

$$\begin{pmatrix} A & & \\ & N & \end{pmatrix} C & -N = N & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

(wherein A¹ represents a residue forming a heterocycle

25 together with the carbon atom and nitrogen atom bonded

thereto, B¹ represents a residue forming an aromatic ring

or a heterocycle together with the two carbon atoms bonded thereto, and X represents a group having an active hydrogen.)

[Ka 2]

5

15

25

CH₁ CH₂

$$A^2$$
 $CH = CH$
 $CH = CH$

(H)

10

(wherein rings A² and B² each independently represents benzene ring or naphthalene ring which may have a substituent, R¹ and R² each independently represents an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms which may have a substituent, X⁻ represents an anion, m is 2 or 3, and n is an integer of 0 to 4.)

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

20 [Industrial Field of Application]

The present invention relates to an organic dye-type optical recording medium using laser-absorbing dyes, and particularly, relates to an organic dye-type optical recording medium excellent in solubility of the laser-absorbing dyes and storage stability of the coated film.

[0002]

10

[Prior Art]

As one example of optical recording media, an optical disk can be mentioned. Along with the appearance of small and highly reliable inexpensive semiconductor laser, playback-only optical disks such as compact disk, and successively write-once-read-many optical disks using a Tetype inorganic material as the recording material. [0003]

Alternatively, as a new write-once-read-many optical disk, an organic dye-type optical disk using a laserabsorbing dye has been examined. Most characteristic feature of the organic dye-type optical disk is capability of forming film by a coating method such as spin coating, 15 and a possible cost cutting in future is expected owing to a high productivity under normal pressure. In general, an optical disk is one wherein a thin recording layer provided on a round substrate is irradiated with a laser beam focused to about 1 µm to record information at a high 20 density. In the recording layer, recording is performed through thermal transformation of the recording layer such as decomposition, evaporation, or dissolution therein caused by the absorption of laser energy upon irradiation, and reproduction of the information recorded is performed 25 by reading the difference of reflectance between the portion where transformation has been induced and the

portion where transformation has not been induced by a laser beam.

[0004]

10

15

20

25

Additionally, on the recording surface of the optical disk, guide grooves are formed beforehand for accurate recording and reproduction. Usually, the guide grooves are formed by a photopolymer method or injection molding method. In the former case, there are defects of poor productivity and expensiveness because they are molded from a photopolymer. In the latter case, the productivity is excellent and inexpensive disks can be produced because they are formed by injection molding, but there is a limitation of material to be used for injection molding since the method requires flowability when heated, and generally such material exhibits a poor solvent resistance. [0005]

In the case of forming a thin film on such injection-molded plastic transparent substrate by coating with a solution of a laser-absorbing dye, it is necessary that the guide grooves on the substrate are not damaged by a coating solvent. Alcohol solvents are known as usable coating solvents, but there hardly exists a laser-absorbing dye which is dissolved in an alcohol solvent at a high concentration. Thus, it was impossible to support a laser-absorbing dye on injection-molded plastic substrate at a high concentration to form a stable coated film.

[0006]

[Problems that the Invention is to Solve]

As a result of extensive studies of a method capable of coating uniformly without damaging an injection-molded plastic transparent substrate, dissolving and supporting a laser-absorbing dye at a high concentration, and improving storage stability of a coated film, the present inventors have found that improvement of the solubility and prevention of crystallization of the coated film

(improvement of amorphousness) can be realized by using a mixture of al least three kinds of laser-absorbing dyes having the same chromogen and slightly different substituents, and have reached the invention.

[0007]

15 [Means for Solving the Problems]

The gist of the invention is an optical recording medium obtainable by applying a solution of laser-absorbing dyes dissolved in an organic solvent onto a transparent substrate and drying, wherein at least three kinds of substitution derivatives of the same chromogen are used as the laser-absorbing dyes.

[8000]

20

The following will explain the invention in detail.

The transparent substrate to be used in the invention

includes substrates such as glass and plastics, and plastic
substrates are preferred from various viewpoints. The

plastic substrates include substrate such as acrylic resins, methacrylic resins, vinyl acetate resin, vinyl chloride resin, nitrocellulose resin, polyethylene resin, polypropylene resin, polycarbonate resins, polyimide resins, polysulfone resins, and the like.

[0009]

Particularly preferred substrates include injectionmolded polycarbonate resin substrates and methacrylic resin substrates excellent in mass productivity, having birefringence, softening point, and heat resistance at 10 practical levels. The laser-absorbing dyes include dye materials such as cyanine dyes, metal chelate compounds, azo dyes, triarylmethane dyes, phthalocyanine dyes, squalilium dyes, anthraquinone dyes, and naphthoquinone 15 dyes. As these laser-absorbing dyes, preferably used are those which have the same dye skeleton and wherein kinds, positions, and numbers of the substituents possessed are different from each other. In particular, preferred substituents include linear or branched alkyl groups such 20 as methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, hexyl group, and octyl group, or alkoxyalkyl groups such as methoxyethyl group, ethoxyethyl group, propoxyethyl group, and butoxyethyl group.

[0010]

25 These laser-absorbing dyes have preferably a mutual difference between maximum absorption wavelengths of

preferably 50 nm or less, more preferably 30 nm or less, from practical viewpoint. As particularly preferred laserabsorbing dyes, laser-absorbing dyes represented by the following general formula [I] or [II].

5 [0011]

A chelate compound of an azo compound represented by the general formula [I]:

[Ka 3]

$$\begin{pmatrix} A^{1} & \\ N & C \end{pmatrix} = N = N$$

(wherein A^1 represents a residue forming a heterocycle together with the carbon atom and nitrogen atom bonded thereto, B^1 represents a residue forming an aromatic ring or a heterocycle together with the two carbon atoms bonded thereto, and X represents a group having an active hydrogen.) with a metal.

[0012]

20 A cyanine compound represented by the general formula [II]:

[Ka 4]

25

15

• • • (11)

(wherein rings A^2 and B^2 each independently represents benzene ring or naphthalene ring which may have a substituent, R^1 and R^2 each independently represents an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms which may have a substituent, X^2 represents an anion, m is 2 or 3, and n is an integer of 0 to 4.)

[0013]

In the metal chelate compound represented by the above general formula [I], as the residue forming a heterocycle represented by A¹, a group represented by the following general formula:

[0014]

[Ka 5]

15

20

.5

10

(wherein R^3 and R^4 each independently represents hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an acylamino group, a dicyanovinyl group, an alkoxy group, nitro group, or an alkoxyalkyl group.) may be mentioned. As the residue forming a heterocycle represented by B^1 , a group represented by the following general formula:

iir

[0015]

[Ka 6]

5

10

15

20

25

R"
R"
R"

(wherein R⁵ represents hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an acylamino group, or an alkoxy group and R⁶ and R⁷ each independently represents hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, and these each may independently have a substituent selected from an alkoxy group, alkoxyalkoxy group, an alkoxyalkoxyalkoxy group, and hydroxyl group.) may be mentioned. As the group having an active hydrogen represented by X, hydroxyl group, a carboxylic acid group, a sulfonic acid group, or the like may be mentioned. As the metal forming a chelate compound with the azo compound, a metal of group VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa, Va, VIa, or VIIa may be mentioned and preferably Ni, Cu, or Co metal atom may be mentioned.

In the cyanine dye represented by the above general formula [II], examples of the substituent on the benzene ring or naphthalene ring represented by rings A^2 and B^2 include halogen atoms such as fluorine atom, chlorine atom, and bromine atom; alkyl groups such as methyl group, ethyl

group, propyl group, and butyl group; halogenated alkyl groups such as trifluoromethyl group; alkoxy groups such as methoxy group, ethoxy group, and propoxy group; alkoxyalkyl groups such as methoxyethoxy group; alkoxyalkyl groups such as ethoxyethyl group; and the like.

[0017]

5

The alkyl groups represented by R¹ and R² having 1 to 8 carbon atoms which may have a substituent include methyl group, ethyl group, a linear or branched propyl group,

butyl group, pentyl group, hexyl group, heptyl group, and octyl group, which may be substituted with a halogen atom, an alkoxy group, or the like. The anion represented by X include:

[0018]

15 [Ka 7]

I', Br', Cl', ClO₄', PF₆', BF₄', SCN',

and the like.

25 The laser-absorbing dyes represented by the above general formula [I] or [II] are preferably those in an

alcohol solvent. Using a combination of three or more kinds of substitution derivatives having a mutual difference between maximum absorption wavelengths of 50 nm or less and the same chromogen among these laser-absorbing dyes, an optical recording medium is produced by subjecting the combination as such or as a solution dissolved in an alcohol solvent to spin coating.

Any binder may be used as the binder to be used therein as far as it dissolves in an alcohol solvent. 10 ratio of the laser-absorbing dyes to an alcohol solvent is particularly preferably from 0.5 to 3.0% by weight. Moreover, the ratio of the laser-absorbing dyes to the binder is desirably 10% by weight or more. Preferred alcohol solvent includes ketone alcohol solvents such as 15 diacetone alcohol and 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone; cellosolve solvents such as methyl cellosolve and ethyl cellosolve; perfluoroalcohol solvents such as tetrafluoropropanol and octafluoropropanol; hydroxyester solvents such as methyl lactate and methyl isobutyrate; and 20 the like.

[0020]

25

The solution in which the dyes are dissolved is preferably filtered through a filter of 0.3 μm or less. The rotation number at the spin coating is preferably from 500 to 2000 rpm. After the spin coating, treatment such as

heat treatment or treatment with solvent vapor may be optionally carried out. The film thickness of the coated film is preferably from 300 to 1500 angstrom.

[0021]

Furthermore, for enhancing the stability and light resistance of the recording medium, a transition metal chelate compound (acetyl acetonate chelate, bisphenyl dithiol, salicylaldehyde oxime, bisdithiol α -diketone, or the like) may be contained as a singlet oxygen quencher. The recording film of the optical recording medium of the invention may be provided on both surfaces of the substrate or on only one surface thereof.

Recording to the recording medium obtained as above is performed by irradiating the recording layer provided on both surfaces or one surface of the substrate with a laser beam, preferably a semiconductor laser beam focused to about 1 µm. At the portion irradiated with a laser beam, thermal transformation of the recording layer such as decomposition, evaporation, or dissolution is induced by the absorption of the laser energy. Reproduction of the recorded information is performed by reading the difference of reflectance between the portion where the thermal transformation has been induced and the portion where the transformation has not been induced by a laser beam.

[0023]

5

10

15

20

25

As the light source, various lasers may be used but a semiconductor laser is particularly preferred in view of the price and size. As the semiconductor laser, a laser having a central wavelength of 830 nm or 780 nm is desirable.

[0024] .

[Examples]

The following will explain the invention specifically with reference to Examples, but such Examples do not limit the invention.

Example 1

10

15

A solution was obtained by dissolving 90 mg of Compound 1, 40 mg of Compound 2, and 70 mg of Compound 3 shown in Table 3 in 10 g of 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone (HMB) and filtering the whole through a filter of 0.22 μ m. At that time, no filtration residue was present on the filter.

[0025]

This solution (5 ml) was added dropwise onto an

injection-molded polycarbonate resin substrate (diameter: 5 inches) with grooves of 1.6 µm pitch having a plate thickness of 1.2 mm and was applied thereon at 1000 rpm by a spinner method, followed by drying at 60°C for 10 minutes. The maximum absorption wavelength of the coated film was 720 nm. As a result of storage stability test of the coated film (70°C, 85%: 200 hours), no crystallization

of the coated film was observed and the film was in a good state.

[0026]

10

Gold was deposited on the coated film to form a reflection layer, and treatment for hard coating was performed thereon with an ultraviolet curing resin to prepare a sample. EMF signals were recorded on the prepared sample by a semiconductor laser having a central wavelength of 780 nm and optimal recording sensitivity and modulation factor (I_{11}/I_{100}) were determined, whereby good initial recording properties, i.e., a recording sensitivity of 8.5 W and a modulation factor of 70% were observed.

Furthermore, as a result of a light resistance test

(xenon fade meter accelerating test: 60 hours) and storage stability test (70°C, 85%RH: 500 hours), no deterioration in sensitivity and reproduced signals was observed as compared with the initial stage and thus the sample was found to be extremely excellent as an optical recording medium.

Example 2

25

A solution was obtained by dissolving 50 mg of Compound 4, 70 mg of Compound 5, and 80 mg of Compound 6 shown in Table 4 in 10 g of HMB and filtering the whole through a filter of 0.22 μm . At that time, no filtration residue was present on the filter.

[0028]

10

15

20

This solution (5 ml) was added dropwise onto an injection-molded polycarbonate resin substrate (diameter: 5 inches) with grooves of 1.6 µm pitch having a plate thickness of 1.2 mm and was applied thereon at 800 rpm by a spinner method, followed by drying at 60°C for 10 minutes. The maximum absorption wavelength of the coated film was 730 nm and the storage stability was also found to be good. Gold was deposited on the coated film to form a reflection layer, and treatment for hard coating was performed thereon with an ultraviolet curing resin to prepare a sample.

When the recording properties of the sample thus obtained were evaluated in a similar manner to Example 1, good initial recording properties, i.e., a recording sensitivity of 8.5 W and a modulation factor of 70% were observed. As a result of similar light resistance test and storage stability test, no deterioration in sensitivity and reproduced signals was observed as compared with the initial stage and thus the sample was found to be extremely excellent as an optical recording medium.

Example 3

A sample was prepared in a similar manner to Example
2 with the exception that 30 mg of Compound 24, 30 mg of
Compound 25, 30 mg of Compound 26, 20 mg of Compound 27, 30
mg of Compound 28, 30 mg of Compound 29, and 30 mg of

Compound 30 shown in Table 5 were dissolved in 10 g of HMB.

The maximum absorption wavelength of the coated film was
730 nm and the storage stability was also found to be good.

[0030]

When the recording properties of the sample thus obtained were evaluated in a similar manner to Example 1, good initial recording properties, i.e., a recording sensitivity of 8.5 W and a modulation factor of 70% were observed. As a result of similar light resistance test and storage stability test, no deterioration in sensitivity and reproduced signals was observed as compared with the initial stage and thus the sample was found to be extremely excellent as an optical recording medium.

10

Comparative Example 1

[0031]

A solution was obtained by mixing 200 mg of Compound 1 and 10 g of HMB and then filtering the whole through a filter of 0.22 μm . At that time, filtration residue was present on the filter.

20 A coated film was formed in a similar manner to

Example 1. The maximum absorption wavelength of the coated
film was 721 nm. When the storage stability test of the
coated film was carried out in a similar manner to Example
1, crystallization was observed in a part of the coated
film and thus the storage stability was found to be poor.

Comparative Example 2

A solution was obtained by mixing 200 mg of Compound 5 and 10 g of HMB and then filtering the whole through a filter of 0.22 μm . At that time, filtration residue was present on the filter.

[0032]

10

A coated film was formed in a similar manner to Example 1. The maximum absorption wavelength of the coated film was 731 nm. When the storage stability test of the coated film was carried out in a similar manner to Example 1, crystallization was observed in a part of the coated film and thus the storage stability was found to be poor. Comparative Example 3

A solution was obtained by mixing 200 mg of Compound 25 and 10 g of diacetone alcohol and then filtering the whole through a filter of 0.22 µm. At that time, filtration residue was present on the filter. [0033]

A coated film was formed in a similar manner to

Example 1. The maximum absorption wavelength of the coated film was 731 nm. When the storage stability test of the coated film was carried out in a similar manner to Example 1, crystallization was observed in a part of the coated film and thus the storage stability was found to be poor.

Comparative Example 4

10

15

A solution was obtained by mixing 70 mg of Compound 1, 70 mg of Compound 3, and 60 mg of Compound 31 which were different in chromogen and 10 g of HMB and then filtering the whole through a filter of 0.22 μm . At that time, filtration residue was present on the filter. [0034]

A coated film was formed in a similar manner to

Example 1. The maximum absorption wavelength of the coated

film was 721 nm. When the storage stability test of the

coated film was carried out in a similar manner to Example

1, crystallization was observed in a part of the coated

film and thus the storage stability was found to be poor.

The results of Examples 1 to 3 and Comparative Examples 1

to 4 are summarized in Table 1.

[0035] [Table 1]

[Table 1]	Dy	/e			Maximum
	Compound No.	Ratio to solvent (% by weight)	Solubility to coating solvent	Storage stability of coated film	absorption wavelength of coated film (nm)
Example 1	2 3	0.9 0.4 0.7	0	0	720
Example 2	4 5 6	0.5 0.7 0.8	0	0	730
Example 3	24 25 26 27 28 29 30	0.3 0.3 0.3 0.2 0.3 0.3	Ο	0	712
Comparative Example 1	1	2	X (filtration residue present)	△ (Partially crystallized)	721
Comparative Example 2	5	2	X (filtration residue present)	△ (Partially crystallized)	7. 731
Comparative Example 3	25	2	X (slight filtration residue present)	△ (Partially crystallized)	716
Comparative	1	0.7	× (filtration	△ (Partially	720
Example 4	31	0.7	residue present)	crystallized)	

*Test conditions: 70°C, 85%RH: 200 hours

[0036]

Examples 4 to 11

In accordance with Examples 1 and 2, coated films were formed by selecting three or more compounds of the same chromogen among the compounds shown in Tables 4 to 6 and dissolving them in an alcohol solvent. The results of the maximum absorption wavelength and storage stability test of each coated film obtained are shown in Table 2. [0037]

Each was dissolved in an alcohol solvent at a high concentration without no filtration residue as in Examples 1 and 2, and was capable of applying uniformly without damaging (whitening, groove sagging, or the like) an injection-molded polycarbonate resin substrate. The resulting coated film was excellent in storage stability, and exhibited a high reflectance and a good sensitivity at a high concentration.

[0038] [Table 2]

[Table 2]	1	Dye	
	Compound No.	Ratio to solvent (% by weight)	Maximum absorption wavelength of coated film (nm)
Example 4	7 8	0.7	713
	9	0.7	
	10	0.7	
Example 5	11	0.7	714
	13	0.7	-
	14	0.7	
Example 6	15	0.7	723
	16	0.7	
	37	0.7	
Example 7.	38	0.7	690
	39	0.7	
	17	0.4	
	18	0.4]
Example 8	19	0.4	705
	20	0.4]
	21	0.4	
	6	0.3	
	7	0.3	
	11	0.3	
Example 9	12	0.3	710
_	20	0.3	
•	22	0.3	
	23	0.3	
	32	0.4	
·	33	0.4	
Example 10	34	0.4	719
-	35	0.4	
	36	0.4	
	40	0.4	
	41	0.4	
Example 11	42	0.4	690
-	43	0.4	
	44	0.4	7 .

[Table 3]

	<u>\$1</u>
OCH,	
N=R R	Я13.
50,-	ı

		Maximum absorption
Compound No.	R ⁸	wavelength of
-		coated film (nm)
1	-CH ₃	721
2	-C ₃ H ₇ (n)	726
3	-C ₄ H ₉ (n)	723

[Table 4]

R° SO, - R11	N12-
--------------	------

Compound No.	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	Maximum absorption wavelength of coated film (nm)
4	-OCH ₃	-н	-OCH ₃	-CH ₃	731
5	-OCH ₃	-н	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	731
6	-OCH ₃	-н	-OCH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	747
7	-NO ₂	-н	-OCH ₃	-C ₂ H ₈	713
8	-NO ₂	-Н	-OCH ₃	$-C_3H_7(n)$	713
9	-NO ₂	-H	-OCH ₃	$-C_4H_9(n)$	716
10	-CH ₃	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	712
11	-CH ₃	-NO ₂	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	715
12	-CH ₃	-NO ₂	-OCH ₃	$-C_3H_7(n)$	716
13	-CH ₃	-NO2	-OCH ₃	$-C_4H_9(n)$	716
. 14	-OCH ₃	-NO ₂	-OCH ₃ ·	-C ₂ H ₅	720
15	-OCH ₃	-NO ₂	-OCH ₃	$-C_3H_7(n)$	722
16	-OCH ₃	-н	-OCH ₃	$-C_4H_9(n)$	725
17	-CH=C(CN) ₂	-H	-H	-CH ₃	702
18 _	-CH=C (CN) ₂	-н	-H	-C ₂ H ₅	705
19	-CH=C(CN) ₂	-н	-H	$-C_3H_7(n)$	705
20	-CH=C (CN) ₂	-н	-H	$-C_4H_9(n)$	707
21	-CH=C(CN) ₂	-н	-H	$-C_5H_{11}(n)$	707
22	-C ₂ H ₅	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	712
23	-CH ₃	-н	-OCH ₃	$-C_4H_9(n)$	697

4 m 715

[0041] [Table 5]

1				
Compound No.	R ¹³	R ¹⁴	х	Wavelength at maximum absorption of coated film (nm)
24	-CH ₃	-CH ₃	C104	716
25	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C104	716
26	$-C_3H_7(n)$	$-C_3H_7(n)$	C104 ⁻	715
27	-C ₄ H ₉ (n)	$-C_4H_9(n)$	C104	717
28	-C ₅ H ₁₁ (n)	$-C_5H_{11}(n)$	C104	720
29	$-C_6H_{13}(n)$	$-C_6H_{13}(n)$	C104	718
· 30	$-C_8H_{17}(n)$	$-C_8H_{17}(n)$	C104	718
31	-C ₂ H ₅	-CH ₃	C104	712
32	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	BF ₄	718
33	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	BF ₄	720
34	-C ₂ H ₄ OC ₃ H _{7 (n)}	-C ₂ H ₄ OC ₃ H _{7 (n)}	BF ₄	718
35	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	BF ₄	720
36	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	BF4	721

[0042] [Table 6]

64

[0043]

10

5 [Advantage of the Invention]

According to the invention, an optical recording medium capable of being coated uniformly without damaging (whitening, groove sagging, or the like) an injection—molded plastic transparent substrate, showing no crystallization at coating, excellent in storage stability of the resulting coated film (recording layer), exhibiting a high reflectance and a high sensitivity can be provided. Therefore, the medium is industrially extremely useful.

Continuation from front page

5

(72) Inventor Takako Tsukahara

c/o Mitsubishi Kasei Kabushiki Kaisha, 1000,

Kamoshida-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa